



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 431 998 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90403246.3

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C01B 21/16, B01D 3/06

(22) Date de dépôt: 16.11.90

(30) Priorité: 04.12.89 FR 8915968

(43) Date de publication de la demande:  
12.06.91 Bulletin 91/24

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: ATOCHEM  
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10  
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: Krempf, Gérard

56, rue Maurice Flandin

F-69003 Lyon(FR)

Inventeur: Collier, Bertrand

10 Cité Chantemerle

F-65250 La Barthe de Neste(FR)

Inventeur: Tellier, Pierre

106, Route de la Libération

F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon(FR)

Inventeur: Pleuvry, Jean-Pierre

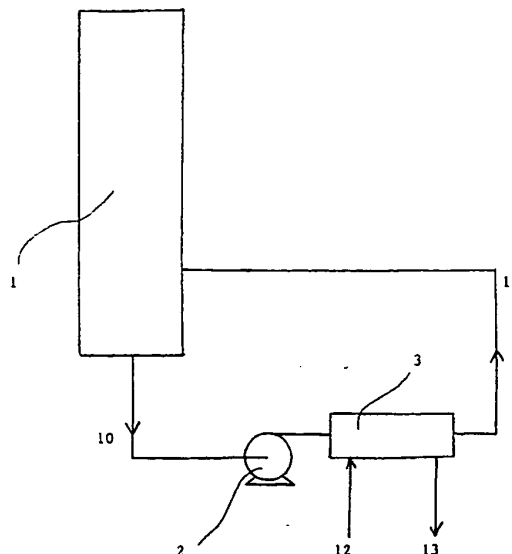
Chantemerle No 2

F-65250 La Barthe de Neste(FR)

(54) Procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine.

(57) L'invention concerne un procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine qui consiste à chauffer cette solution en phase liquide, puis à la détendre pour provoquer la vaporisation. On a découvert que ce procédé permet d'éviter la décomposition de l'hydrate d'hydrazine. L'invention est particulièrement utile pour le rebouilleur d'une colonne dans laquelle s'effectue l'hydrolyse d'une azine  $R_1R_2C=N-N=CR_1R_2$  (dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont des alkyls ayant jusqu'à 12 atomes de carbone) avec récupération d'hydrate d'hydrazine en pied et de cétone  $R_1R_2C=O$  en tête.

FIGURE 1



EP 0 431 998 A1

# PROCEDE DE VAPORISATION D'UNE SOLUTION D'HYDRATE D'HYDRAZINE

La présente invention concerne un procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine.

La production industrielle de l'hydrate d'hydrazine se fait selon les procédés RASCHIG, BAYER et ATOCHEM.

Dans le procédé RASCHIG on oxyde l'ammoniac par un hypochlorite pour obtenir une solution diluée d'hydrate d'hydrazine qu'il faut ensuite concentrer par distillation.

Le procédé BAYER est une variante du procédé RASCHIG qui consiste à déplacer un équilibre chimique en piégeant, à l'aide d'acétone, l'hydrazine formée sous forme d'azine  $(CH_3)_2C=N-N=C-(CH_3)_2$ . L'azine est ensuite isolée puis hydrolysée en hydrate d'hydrazine.

Le procédé ATOCHEM consiste à oxyder un mélange d'ammoniac et d'une cétone par l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur pour faire directement l'azine qu'il suffit ensuite d'hydrolyser en hydrate d'hydrazine. Le procédé ATOCHEM est décrit dans de nombreux brevets, par exemple US 3 972 878, US 3 972 876, US 3 948 902 et US 4 093 656.

L'hydrolyse d'une azine en hydrate d'hydrazine est décrite dans les brevets US 4 724 133 SCHIRMANN et al, US 4 725 421 SCHIRMANN et al et GB 1 164 460. Cette hydrolyse s'effectue dans une colonne de distillation qu'on alimente avec de l'eau et de l'azine, en tête on récupère la cétone et en pied l'hydrate d'hydrazine. Dans le fond d'une colonne d'hydrolyse comme dans le fond d'une colonne de concentration d'hydrate d'hydrazine, il existe un dispositif pour vaporiser l'hydrate d'hydrazine.

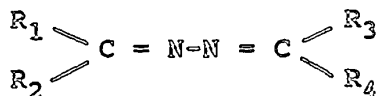
La demanderesse a constaté que si on utilise un rebouilleur à thermosiphon, un serpentín noyé dans le fond de la colonne ou un faisceau tubulaire noyé dans le fond de la colonne et en règle générale un rebouilleur où la vaporisation se produit au contact de la surface de chauffe, on observe une décomposition de l'hydrate d'hydrazine. La demanderesse a découvert que si on vaporise l'hydrate d'hydrazine par détente et non pas au contact de la surface de transfert de l'énergie thermique, on peut réduire sensiblement la décomposition.

La présente invention est donc un procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine consistant à chauffer cette solution essentiellement en phase liquide puis à détendre cette solution.

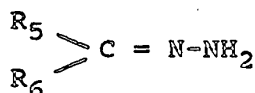
La solution d'hydrate d'hydrazine peut être une solution d'eau et d'hydrazine en proportions comprises entre l'hydrazine (ou l'hydrate) très diluée dans l'eau et l'hydrate d'hydrazine. La solution d'hydrate d'hydrazine peut être une solution contenant aussi une azine, une hydrazone, des cétones ;

cette solution pouvant être aqueuse ou anhydre.

On désigne respectivement par azine et hydrazone les produits de formule :

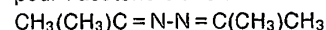


et



dans lesquels  $R_1$  à  $R_6$  sont identiques ou différents et désignent de l'hydrogène, un radical alkyl linéaire ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical alkyl ramifié ou cycloalkyl ayant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone. Les radicaux  $R_1$  à  $R_6$  reliés au même atome de carbone de l'azine ou de l'hydrazone peuvent être eux-mêmes reliés et représenter ensemble un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

Tous les radicaux  $R_1$  à  $R_6$  précédents peuvent aussi être substitués par un chlore, un brome, un fluor ou un groupe nitro, hydroxy, alcoxy ou une fonction ester. L'invention est particulièrement utile pour l'acétone azine :



la méthyléthylcétazine  $C_2H_5(CH_3)C=N-N=C(CH_3)-C_2H_5$ , et les hydrazones correspondantes.

Pour chauffer cette solution essentiellement en phase liquide, il suffit de mettre la phase liquide en pression pendant qu'on la chauffe, c'est-à-dire que la solution d'hydrate d'hydrazine absorbe l'énergie thermique sous forme d'une augmentation de sa température puis on détend cette solution et l'énergie précédente est restituée sous forme d'une vaporisation.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si une partie de l'énergie thermique était consommée par une réaction d'hydrolyse d'une azine et/ou d'une hydrazone en hydrazine ou hydrazone correspondante.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si pendant le chauffage de la solution d'hydrate d'hydrazine, une fraction était vaporisée, cette fraction pouvant représenter jusqu'à 3 ou 5 % en poids de la solution qui est chauffée puis détendue. La figure 1 décrit un mode de réalisation préféré de l'invention.

Dans cette figure 1, 1 représente une colonne à distiller, 2 une pompe et 3 un échangeur de

chaleur. La solution d'hydrate d'hydrazine en pied de la colonne 1 est transportée via le tuyau 10 par la pompe 2 à travers l'échangeur 3 puis retourne dans la colonne par la tuyauterie 11. Par simplification on n'a pas représenté le soutirage de pied de la colonne 1 qui peut être par exemple au refoulement de 2. La pompe 2 permet de donner à la solution d'hydrate d'hydrazine une pression supérieure à celle du fond de la colonne 1 lui permettant de circuler dans l'échangeur 3 et le tuyau 11. Cette pression permet de maintenir la solution en phase essentiellement liquide dans l'échangeur 3. L'échangeur 3 est alimenté en 12 par de la vapeur ou un fluide caloporteur qui est évacué en 13. On peut disposer en un point quelconque du tuyau 11 un dispositif pour créer une perte de charge, tel qu'une vanne ou un diaphragme. L'homme de métier peut choisir facilement de mettre ou de ne pas mettre un dispositif de perte de charge sur le tuyau 11 en fonction des pertes de charge créés par l'échangeur 3 et la tuyauterie 11. La pression relative fournie par la pompe, c'est-à-dire la différence de pression entre le refoulement de la pompe et le pied de la colonne peut être quelconque mais elle est habituellement supérieure à 0,5 bar et de préférence comprise entre 1 et 10 bars.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en disposant l'échangeur 3 et la pompe 2 très en-dessous du niveau du fond de la colonne 1. On crée ainsi une pression supplémentaire sur la solution d'hydrate d'hydrazine dans l'échangeur 3. On pourrait aussi selon cette variante si la différence de niveau est suffisante pour maintenir dans l'échangeur 3 la solution en phase liquide, supprimer la pompe 2. Cette forme de réalisation n'a d'intérêt que si la colonne 1 est à une hauteur suffisante au-dessus du sol.

La colonne 1 peut être aussi un simple réservoir dans lequel on effectue une réaction nécessitant une vaporisation et qui serait munie d'une alimentation et éventuellement d'un soutirage en tête avec ou sans reflux. Cette colonne 1 étant insérée éventuellement dans un procédé. C'est par exemple un réservoir dans lequel on effectue une réaction endothermique.

La présente invention est particulièrement utile pour vaporiser des solutions aqueuses d'hydrate d'hydrazine à des températures supérieures à 100°C, et de préférence comprises entre 130 et 220°C. L'invention est ainsi particulièrement utile pour le bouilleur en pied d'une colonne d'hydrolyse d'azine ou d'hydrazone en hydrazine.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de matériaux particuliers pour réaliser la surface d'un dispositif de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine.

La demanderesse a découvert que la décomposition de l'hydrazine varie selon le matériau qui

constitue la surface de transfert de l'énergie de vaporisation et que cette propriété était valable aussi bien (i) pour une vaporisation consistant à chauffer la solution d'hydrate d'hydrazine essentiellement en phase liquide puis à détendre cette solution que (ii) pour une vaporisation conventionnelle dans un bouilleur à thermosiphon, un serpent noyé et en général tout dispositif dans lequel la vaporisation se produit au contact de la surface de chauffe.

La demanderesse a ainsi découvert qu'on peut classer dans l'ordre le titane, les oxydes de chrome, l'aluminium, l'acier ordinaire, l'inox 304, l'inox 316, le nickel et ses alliages et le zirconium. Le titane provoquant moins de décomposition que le zirconium. L'inox 304 et 316 sont les désignations usuelles des aciers inoxydables selon la norme AISI (American Iron and Steel Institute).

Il est clair que le matériau du dispositif de vaporisation d'une solution d'hydrazine concerne le matériau au contact de la solution d'hydrate d'hydrazine et non pas le matériau au contact du fluide de chauffage. Les oxydes de chrome sont utilisés de préférence sous forme de revêtement d'une surface métallique.

#### EXEMPLE

Une capacité de volume 300 l contenant une solution d'hydrate d'hydrazine est munie d'un échangeur de chaleur extérieur de 5 m<sup>2</sup> disposé verticalement avec retour dans la partie supérieure de la capacité. On peut aussi disposer une pompe pouvant débiter 20 m<sup>3</sup>/heure avec une hauteur manométrique de 2 bars entre la capacité et l'échangeur et un diaphragme en sortie pour le faire fonctionner en bouilleur à circulation forcée. On condense 250 Kg/h de vapeur à 18 bars dans l'échangeur. La capacité est munie d'un condenseur de reflux total pour éliminer l'énergie fournie à l'échangeur et d'un dégazage pour recueillir l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac provenant de la décomposition de l'hydrazine et ainsi mesurer cette décomposition.

L'ensemble est construit en acier et on a essayé des échangeurs en différents matériaux.

Pour tester chaque matériau, on remplit la capacité avec 50 kg d'hydrate d'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) dilué dans 250 kg d'eau, puis on envoie de la vapeur 18 bars pour faire fonctionner l'échangeur en bouilleur (on condense 250 kg/heure). On mesure au bout d'une heure la quantité d'hydrazine restant dans la capacité. Cette valeur est corrélée par la mesure du dégazage. La pression dans la capacité est de 9 bars relatifs et la température 180°C.

a) on fonctionne en thermosiphon

Si on utilise un échangeur en inox 316, il

reste au bout d'une heure 45 kg d'hydrate d'hydrazine, pour l'acier il en reste 47 kg et pour le titane 48,5 kg.

b) On fonctionne avec la pompe

En utilisant un échangeur en inox 316 il reste au bout d'une heure 47,5 kg d'hydrate d'hydrazine. 5

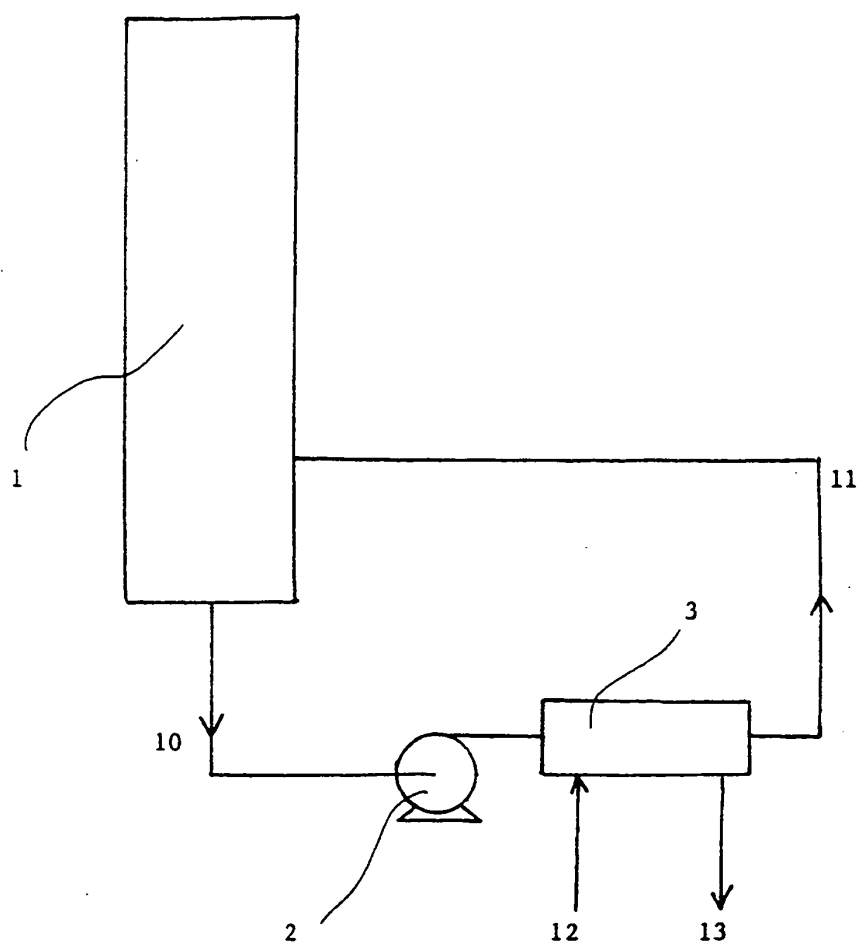
## Revendications

10

1. Procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine consistant à chauffer cette solution essentiellement en phase liquide, puis à détendre cette solution. 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité vaporisée pendant le chauffage est inférieure à 5 % de la quantité chauffée. 20
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :
  - on prélève la solution dans le fond d'une colonne; 25
  - on la transfère par une pompe dans un échangeur de chaleur ;
  - puis on retourne cette solution dans le fond de la colonne. 30
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution d'hydrate d'hydrazine est à une température supérieure à 100 °C, et de préférence comprise entre 130 et 220 °C. 35
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on l'utilise pour le rebouilleur d'une colonne d'hydrolyse d'azine ou d'hydrazone en hydrazine. 40
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la surface de chauffe est en titane ou en oxyde de chrome. 45
7. Procédé de vaporisation d'une solution d'hydrate d'hydrazine, caractérisé en ce que le matériau qui constitue la surface de transfert de l'énergie de vaporisation est en titane ou en oxyde de chrome. 50

55

FIGURE 1





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 3246

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X,Y,Y,Y	FR-A-1 548 921 (BAYER) * exemple 2 ; revendications 1,5,6 * - - -	1,2,3,4,5, 6,7	C 01 B 21/16 B 01 D 3/06
Y	R. Billet: "Evaporation Technology" mai 1989, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (BRD) * page 163-165; figure 3-82 * - - -	3,4	
Y	DE-A-2 536 918 (OTSUKA KAGAKU YAKUHIIN) * le document en entier * - - -	5	
Y	OIL AND GAS JOURNAL. vol. 75, no. 37, septembre 1977, TULSA US pages 101 - 102; J.R. Pudlock: "Corrosion-resistant shell and tube exchangers costs compared" * le document en entier * - - -	6,7	
Y	HEATING, PIPING AND AIR CONDITIONING. vol. 59, no. 12, décembre 1987, STAMFORD US pages 81 - 82; Z.H. Ayub: "Tubeside erosion/corrosion in heat exchangers." * le document en entier * - - -	6,7	
A	DE-B-1 058 030 (OLIM MATHIESON CHEMICAL CORP.) - - -		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
D,A	FR-A-2 323 635 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHL-MANN) - - - - -		C 01 B B 01 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 15 février 91	Examineur ZALM W.E.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention</div> <div>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div>			